

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Oktober 2003 (09.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/082565 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 9/00**, (74) **Anwalt: MUTH, Arno**; Kasinostrasse 19-21, 42103 Wuppertal (DE).
C08J 5/06, 5/08, C08K 9/08
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03234 (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
28. März 2003 (28.03.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
02007534.7 3. April 2002 (03.04.2002) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): TENAX FIBERS GMBH [DE/DE]**; Kasinostrasse 19-21, 42103 Wuppertal (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWUNG, Klaus, Peter [DE/DE]**; Windfochweg 5, 40883 Ratingen (DE). **WOHLMANN, Bernd [DE/DE]**; Marienburgerstr. 3, 40599 Düsseldorf (DE).
- (84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title: COMPOSITE MATERIAL, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF**

(54) **Bezeichnung: VERBUNDWERKSTOFF, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG**

(57) **Abstract:** The invention relates to a composite material which contains a reinforcing resin and reinforcing fibers, whereby the reinforcing fibers have a polyphenylene sulfide-containing coating and the amount of the polyphenylene sulfide with respect to the uncoated fibers is 0.001 to < 0.01 % by weight. The composite material has increased apparent interlaminar shear strength values and flexural strength values as compared to composite materials of the same kind that are not provided with PPS coatings in the aforementioned percentage range.

(57) **Zusammenfassung:** Ein Verbundwerkstoff wird beschrieben, der ein Verstärkungsharz und Verstärkungsfasern enthält, wobei die Verstärkungsfasern eine Polyphenylensulfid enthaltende Beschichtung aufweisen und der Anteil des Polyphenylensulfids bezogen auf die unbeschichteten Fasern 0,001 bis < 0,01 Gew. % beträgt. Der Verbundwerkstoff zeigt erhöhte Werte der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit und der Biegebruchfestigkeit im Vergleich zu gleichartigen Verbundwerkstoffen, die keine PPS-Beschichtung im genannten Anteilbereich aufweisen.

WO 03/082565 A1

Verbundwerkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

Verstärkungsfasern und deren Verwendung zur Herstellung von Verbundwerkstoffen mit einem Verbundharz sind bekannt. US 5 641 572 beschreibt Verstärkungsfasern aus Kohlenstoff-Kurzfasern, die als Präparation z.B. Polyphenylensulfid (PPS) enthalten. US 5 641 572 lehrt, dass der Präparations-Anteil bezogen auf das Gesamtgewicht der Kohlenstoff-Kurzfasern mindestens 0,01 Gew.% betragen muß, weil bei einem Präparations-Anteil von weniger als 0,01 Gew.% der Schutzeffekt unbefriedigend wird. Ferner lehrt US 5 641 572 die Carbonisierung der geschlichteten Kohlenstoff-Kurzfasern in einem Inertgas bei 400 bis 1500 °C. Danach enthalten die Kohlenstoff-Kurzfasern nur noch Carbonisierungsprodukte der Präparation. Schließlich offenbart US 5 641 572 die Herstellung eines Verstärkungsmaterials aus den carbonisierten Kohlenstoff-Kurzfasern mit einem thermoplastischen Harz. US 5 641 572 enthält keinerlei Hinweis, wie die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSF) und die Biegebruchfestigkeit von Verstärkungsfasern enthaltenden Verbundwerkstoffen verbessert werden könnten. Jedoch werden gerade an diese Eigenschaften immer höhere Anforderung gestellt.

Deshalb stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit und die Biegebruchfestigkeit von Verstärkungsfasern enthaltenden Verbundwerkstoffen zu erhöhen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Verbundwerkstoff enthaltend ein Verstärkungsharz und Verstärkungsfasern, wobei die Verstärkungsfasern eine Polyphenylensulfid

enthaltende Beschichtung aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Polyphenylensulfids bezogen auf die unbeschichteten Verstärkungsfasern 0,001 bis < 0,01 Gew.% beträgt.

Verarbeitet man derartig beschichtete Verstärkungsfasern in an sich bekannter Weise zu einem Verbundwerkstoff, stellt man fest, dass die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit und die Biegebruchfestigkeit im Vergleich zur Verstärkungsfasern mit nicht erfindungsgemäßer Beschichtung ansteigen. Dieses Ergebnis muß überraschen, weil es nicht vorhersehbar war, dass derartig geringe Mengen an PPS überhaupt irgend einen Einfluß auf die Verbundwerkstoff-Eigenschaften haben, geschweige denn, dass derart geringe Gewichtsanteile an PPS die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit und die Biegebruchfestigkeit verbessern. Noch mehr muß es überraschen, dass die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit und die Biegebruchfestigkeit erfindungsgemäßer Verbundwerkstoffe im Bereich von 0,001 bis < 0,01 Gew.% PPS-Anteil an der Verstärkungsfasern ein Maximum aufweisen. Dieses Maximum liegt z.B. in erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffen, die mit PPS-beschichtete Verstärkungsfasern aus Kohlenstoff enthalten und mit einem Polyetheretherketon zu einem Verbundwerkstoff verarbeitet wurden, bei einem PPS-Anteil an den Kohlenstoff-Fasern von etwa 0,006 Gew.%.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs beträgt der Anteil des Polyphenylensulfids bezogen auf die unbeschichteten Verstärkungsfasern 0,002 bis 0,009 Gew.%.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs besteht die Beschichtung aus Polyphenylensulfid und aus einem Thermoplast oder aus einem Duroplast, wobei als Thermoplast ein Polyetherimid, Polyetherketon, Polyetheretherketon, Polyethersulfon, Polyetherethersulfon oder Polysulfon und als Duroplast ein Epoxidharz bevorzugt wird.

Als Verstärkungsharze werden im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff bevorzugt Thermoplaste, wie z.B. Polyetherimid, Polyetherketon, Polyetheretherketon, Polyethersulfon, Polyetherethersulfon oder Polysulfon oder eine Mischung dieser Thermoplasten eingesetzt.

Als Verstärkungsfasern kommen für den erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff im Prinzip alle Fasern natürlichen oder synthetischen Ursprungs in Betracht, welche die von Verstärkungsfasern geforderten Eigenschaften aufweisen, wobei, wenn die Verstärkungsfasern Kohlenstofffasern aus Pech-, Polyacrylnitril- oder Viskosovorprodukten oder Aramidfasern, Glasfasern, Keramikfasern, Borfasern, Synthesefasern oder Naturfasern oder Kombinationen dieser Fasern sind, die geforderten Eigenschaften besonders gut ausgebildet sind. Als Synthesefasern werden Polyesterfasern und als Naturfasern Flachs- und Sisalfasern besonders bevorzugt.

Unter den Kohlenstoff-Verstärkungsfasern wird insbesondere eine unter der Bezeichnung Tenax HTS® von der Firma Tenax Fibers GmbH, Wuppertal erhältliche Kohlenstoff-Faser im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff bevorzugt. Dabei können die Fasern im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff als Kurzschnitt vorliegen oder als Filamentgarn, das aus mehreren tausend, vorzugsweise aus etwa 3 000 bis 24 000 Filamenten, bestehen kann. Außerdem können die Fasern im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff als textiles Flächengebilde, etwa als Gewebe, Vlies, Gewirke, Gestricke oder als uni- oder multidirektionales Gelege vorliegen.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird desweiteren gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs umfassend die Schritte

- a) Vorlegen von gegebenenfalls vorbehandelten Verstärkungsfasern,
- b) Auftragen einer Polyphenylensulfid enthaltenden Schicht auf die Verstärkungsfasern von Schritt a), so dass die Schicht 0,001 bis $< 0,01$ Gew.% Polyphenylensulfid bezogen auf die Verstärkungsfasern enthält, wodurch beschichtete Verstärkungsfasern entstehen und
- c) Verarbeiten der beschichteten Verstärkungsfasern von Schritt b) mit einem Verstärkungsharz zu einem Verbundwerkstoff.

In Schritt a) ist grundsätzlich jede Art des Vorlegens der Verstärkungsfasern geeignet, welche die gesamte Oberfläche der Fasern für die in Schritt b) aufzubringende Schicht zugänglich macht. So kann beispielsweise die frisch ersponnene und getrocknete Verstärkungsfaser einzeln oder als Fadenschar noch im Herstellungsprozess vor der Aufwicklung vorgelegt werden. Ebenso können die Verstärkungsfasern als Filamentgarn

vorgelegt werden, das aus mehreren Tausend Filamenten, vorzugsweise aus etwa 3 000 bis 24 000 Filamenten besteht.

Als Verstärkungsfasern kommen für Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens im Prinzip alle Fasern natürlichen oder synthetischen Ursprungs in Betracht, welche die von Verstärkungsfasern geforderten Eigenschaften aufweisen, wobei, wenn die Verstärkungsfasern Kohlenstofffasern aus Pech-, Polyacrylnitril- oder Viskosevorprodukten oder Aramidfasern, Glasfasern, Keramikfasern, Borfasern, Synthesefasern oder Naturfasern oder Kombinationen dieser Fasern sind, die geforderten Eigenschaften besonders gut ausgebildet sind. Als Synthesefasern werden Polyesterfasern und als Naturfasern Flachs- und Sisalfasern besonders bevorzugt. Als Kohlenstoff-Verstärkungsfasern werden in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt die unter der Bezeichnung Tenax HTS® von der Firma Tenax Fibers GmbH, Wuppertal erhältlichen Kohlenstoff-Faser vorgelegt.

Die in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgelegten Verstärkungsfasern werden vorbehandelt, wenn dies für eine hinreichende Benetzung der Verstärkungsfasern mit der in Schritt b) aufzubringenden Beschichtung und für die Haftung der Beschichtung an den Verstärkungsfasern erforderlich ist. Ebenso kann eine Vorbehandlung der Verstärkungsfasern die Haftung der beschichteten Fasern mit dem in Schritt c) eingesetzten Verstärkungsharz verbessern, wenn die Verstärkungsfasern in Schritt b) nicht auf ihrer gesamten Oberfläche mit der erfindungsgemäßen Beschichtung versehen wurden. Die zur Vorbehandlung eingesetzten Verfahren können gegebenenfalls Imprägnierverfahren sein, wobei die Verstärkungsfasern in hydrophobe oder hydrophile flüssigen Medien getaucht und getrocknet werden. Ferner kommen Vorbehandlungsverfahren in Betracht, bei denen reaktive funktionelle Gruppen auf der Faseroberfläche eingeführt werden, wie etwa die elektrochemische Oxidation, welche die Oberfläche der Verstärkungsfasern z.B. mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen versieht.

Zum Auftragen in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist im Prinzip jedes Verfahren geeignet, das in der Lage ist, auf eine Verstärkungsfaser 0,001 bis < 0,01 Gew.% Polyphenylensulfid bezogen auf die Verstärkungsfasern aufzutragen.

Z.B. kann man die Verstärkungsfasern in Schritt b) durch eine PPS-Schmelze führen, wobei optional die Verstärkungsfasern zuvor durch eine Schmelze aus einem Thermoplasten wie etwa Polyetherimid geführt wurden. Ebenso kann man eine Schmelze aus PPS und einem Thermoplasten, wie z.B. Polyetherimid herstellen und die Verstärkungsfasern durch die Schmelze der beiden Polymeren hindurchführen.

Alternativ kann man PPS-Pulver in ein Plasma einführen. Dabei werden die PPS-Partikel in Richtung der Verstärkungsfasern beschleunigt und schmelzen auf. Auf der Verstärkungsfasern aufgetroffen, verfestigen sich die PPS-Partikel und bilden die gewünschte Schicht auf der Verstärkungsfasern. Dieser Plasmaspritzbeschichtung mit PPS kann eine Plasmaspritzbeschichtung mit einem Thermoplasten wie etwa Polyetherimid vorausgehen. Ebenso kann man bei der Plasmaspritzbeschichtung PPS und einen Thermoplasten, wie z.B. Polyetherimid gleichzeitig einsetzen.

Des Weiteren kann der PPS-Auftrag integriert in den Herstellungsprozess der Verstärkungsfasern vor dem Aufwickeln durchgeführt werden, wobei die zum Auftrag von Avigagen bekannten Vorrichtungen Verwendung finden können. Dabei kann optional vor dem PPS-Auftrag der Auftrag eines Thermoplasten, wie z.B. Polyetherimid stattfinden. Ebenso kann man eine Präparation aus PPS und einem Thermoplasten, wie z.B. Polyetherimid herstellen und diese Präparation auf die Verstärkungsfasern auftragen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das PPS in Form von Kristalliten auf die Verstärkungsfasern aufgetragen, indem man beispielsweise die Verstärkungsfasern von Schritt a) in Schritt b) durch ein Bad führt, das eine Aufschlämmung von PPS enthält, trocknet und aufwickelt. An die Temperatur des Bades werden keine besonderen Anforderungen gestellt, solange bei der gewählten Temperatur möglichst feinteilige PPS-Kristallite in der Aufschlämmung vorliegen. Dies ist in vielen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens bereits bei Raumtemperatur in ausreichendem Maße der Fall, so dass diese Badtemperatur bevorzugt wird. Beim Trocknen ist es wichtig, dass man zwar die den beschichteten Verstärkungsfasern anhaftende Feuchtigkeit entfernt, jedoch eine Zersetzung der Beschichtung vermeidet. Dazu ist in vielen Fällen – abhängig von der Verweilzeit – ein Trocknertemperaturbereich von etwa 350 bis 400 °C geeignet. Optional kann man die Verstärkungsfasern zuerst durch ein Bad führen, das die Lösung eines Thermoplasten, z.B. von Polyetherimid enthält und die lösungsfeuchten Fasern dann durch ein Bad führen,

das eine Aufschlammung von PPS enthält, wonach die Fasern wie bereits beschrieben aufgewickelt und getrocknet werden.

Besonders bevorzugt leitet man die Verstärkungsfasern, die z.B. als Filamentgarn mit 3 000 bis 24 000 Filamenten vorliegen können, durch ein Bad, dessen Inhalt aus einer Aufschlammung aus PPS, einer Lösung eines Thermoplasten, z.B. einer Polyetherimid-Lösung, einem Lösungsmittel und gegebenenfalls aus einem Emulgator besteht, wonach die Fasern wie beschrieben getrocknet und aufgewickelt werden. Das Lösungsmittel wird so ausgewählt, dass es das PPS nicht löst, wohl aber den Thermoplasten. Dazu eignet sich, wenn der Thermoplast Polyetherimid ist, beispielsweise 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). Als Emulgator eignet sich z.B. Decaethylenglykoleylether. Hierbei und in allen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, in denen eine PPS-Aufschlammung in einem Bad eingesetzt wird, hält man den aufgeschlammten Zustand durch ständige Bewegung des Badinhaltes, z.B. durch Umpumpen oder Rühren aufrecht. Beim Durchführen der Verstärkungsfasern durch das Bad beträgt die Fadenspannung vorzugsweise 0,3 bis 1,5 cN/tex, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0 cN/tex. Die Geschwindigkeit, mit der die Verstärkungsfasern durch die Aufschlammung hindurchgeführt werden, beträgt vorzugsweise 60 bis 600 m/h, besonders bevorzugt 120 bis 480 m/h. Die Konzentration der PPS-Aufschlammung im Bad beträgt vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.% PPS jeweils bezogen auf den Gehalt an Polyetherimid, dessen Gewichtsanteil am Badinhalt beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 1,0 Gew.% und besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 0,7 Gew.% liegt. Die vorstehend genannten Parameter werden so aufeinander abgestimmt, dass auf die Verstärkungsfasern beispielsweise eine Beschichtung von 0,5 bis 1,0 Gew.% und besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,7 Gew.% aufzieht.

Eine Aufschlammung mit besonders feinteiligen PPS-Kristalliten gelingt, wenn man den Thermoplasten und PPS im vorstehend genannten Gewichtsverhältnis in einen Extruder einbringt, im Extruder aufschmilzt und ein Granulat herstellt. Dieses Granulat wird in dem bereits erwähnten Lösungsmittel, das gegebenenfalls einen Emulgator enthält, eingebracht. Dabei löst sich der Thermoplast und das PPS bildet eine feinteilige Aufschlammung. Den erfindungsgemäßen PPS-Anteil an der Verstärkungsfasern kann man z.B. dadurch einstellen, dass man bei vorgegebener Durchzugsgeschwindigkeit der

Verstärkungsfasern durch das Bad die PPS-Konzentration im Bad so einstellt, dass die beschichteten Verstärkungsfasern 0,001 bis $< 0,01$ Gew.% PPS enthalten.

Der Gewichtsanteil der Beschichtung an den Verstärkungsfasern wird gemäß DIN EN ISO 10548, Methode B bestimmt. Falls die Beschichtung der Fasern zusätzlich zu PPS einen Thermoplasten enthält, wird der PPS-Gewichtsanteil an den beschichteten Verstärkungsfasern aus dem zur Beschichtung eingesetzten Gewichtsverhältnis von Thermoplast zu PPS berechnet.

In Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die beschichteten Verstärkungsfasern mit einem Verstärkungsharz, vorzugsweise mit einem Thermoplasten oder mit einer Mischung aus Thermoplasten zu einem Verbundwerkstoff verarbeitet. Dabei sind als Thermoplast besonders ein Polyetherimid, Polyetherketon, Polyetheretherketon, Polyethersulfon, Polyetherethersulfon oder Polysulfon oder eine Mischung aus diesen Thermoplasten geeignet. Die Verfahren, mit denen die erfindungsgemäß beschichteten Verstärkungsfasern zu Verbundwerkstoffen verarbeitet werden, sind als solche bekannt. Dazu gehören beispielsweise

- das Mischen der erfindungsgemäß beschichteten Verstärkungsfasern mit Fasern oder mit einem Pulver oder mit einer Folie aus einem Verbundharz und anschließendem Heißpressen,
- das Imprägnieren der erfindungsgemäß beschichteten Verstärkungsfasern mit einer Schmelze oder einer Lösung des Verbundharzes und
- das Compoundieren der zu Kurzfasern geschnittenen erfindungsgemäß beschichteten Verstärkungsfasern.

Dabei können die erfindungsgemäß beschichteten Verstärkungsfasern in der Gestalt zu einem Verbundwerkstoff weiterverarbeitet werden, in der sie nach Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens vorliegen, z.B. als Filamentgarn.

Alternativ können die in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens resultierenden beschichteten Verstärkungsfasern zuerst in die Gestalt eines textilen Flächengebildes gebracht und in dieser Gestalt zu einem Verbundwerkstoff verarbeitet werden. Beispielsweise können die in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens resultierenden beschichteten Verstärkungsfasern zuerst zu einem Vlies verarbeitet oder zu Kurzfasern

geschnitten werden. Ebenso können die erfindungsgemäß beschichteten Verstärkungsfasern zuerst in die Gestalt eines Gewebes, Geflechtes, Gestrickes oder Gewirkes oder in die Gestalt eines uni- oder multidirektionalen Geleges gebracht werden.

Bei der Herstellung des Verbundwerkstoffs in Schritt c) zeigen die erfindungsgemäß beschichteten Verstärkungsfasern ein ausgezeichnetes Imprägnierverhalten beim Heißverpressen mit Polyetheretherketon sowohl hinsichtlich der Penetration des Polyetheretherketons in das Filamentgarn als auch hinsichtlich der Benetzung der einzelnen beschichteten Filamente.

Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe haben einen Faservolumenanteil von 40 bis 70 Vol.-%, wobei der Faservolumenanteil in Laminaten aus unidirektionalen Prepregs vorzugsweise im Bereich von 55 bis 65 Vol.-%, in Laminaten aus Gewebeprepreps im Bereich von 45 bis 55 Vol.-% und in gewickelten bzw. pultrudierten Körpern im Bereich von 55 bis 70 Vol.-% liegt.

Gemäß DIN EN 2563 wird die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit und gemäß DIN EN 2562 wird die Biegebruchfestigkeit (0° in Faserrichtung und 90° senkrecht zur Faserrichtung) der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe gemessen.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff und der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Verbundwerkstoff lassen sich vorteilhaft zur Herstellung von Komponenten für den Flugzeugbau, wie z.B. von Rumpf und Landeklappen, für den Automobilbau, wie z.B. von Motorteilen, Pumpen und Dichtungen, für den Maschinen- und Anlagenbau, wie z.B. von Dichtungen, Lagern und Behältern, und zur Herstellung von medizinischen Komponenten, wie z.B. von chirurgischen Instrumenten verwenden.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

98 Gewichtsteile Polyetherimid (Ultem® von der Firma GE-Plastics) und 2 Gewichtsteile PPS (Fortron® von der Firma Ticona) werden in einen Extruder eingebracht, im Extruder aufgeschmolzen und ein Granulat hergestellt. 39 g des Granulats werden in 590 g

heißem 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) eingerührt, bis das Polyetherimid gelöst ist. Das PPS löst sich nicht und bildet eine Aufschlammung. Zur gerührten und bei 70° C abgekühlten Lösung des Polyetherimids bzw. Aufschlammung des PPS wird eine Mischung zugetropft, die aus 200 g NMP, 60 g Wasser und aus 20 g des Emulgators Decaethylenglykolöleyther besteht. Die dabei resultierende Mischung wird in 600 ml 50° C warmes Wasser eingerührt, so dass eine Emulsion entsteht, die durch Umpumpen in ständiger Bewegung gehalten wird. Die so erhaltene Lösung wird mit Wasser so weit verdünnt, bis man eine Lösung erhält, die aus 0,6 Gew.% Polyetherimid, 0,006 Gew.% PPS, 0,3 Gew.% Decaethylenglykolöleyther, 12,2 Gew.% NMP und 86,894 Gew.% Wasser besteht.

Ein Filamentgarn mit einem Titer von 800 tex aus Kohlenstoff-Fasern, die unter der Bezeichnung Tenax HTS® von der Firma Tenax Fibers GmbH erhältlich sind und durch elektrochemische Oxidation vorbehandelt wurden, wird unter einer Fadenspannung von 1,0 cN/tex mit einer Geschwindigkeit von 180 m/h durch die vorstehend beschriebene Emulsion geführt, bei 350 °C getrocknet und aufgewickelt. Der PPS-Anteil bezogen auf die Kohlenstoff-Fasern beträgt 0,006 Gew.% (s. Tabelle, Beispiel 1).

Das Filamentgarn wird mit Polyetheretherketon, das unter der Bezeichnung PEEK® 151 G von der Firma Victrex® erhältlich ist, zu einem Verbundwerkstoff verarbeitet. Dabei wird das Polyetheretherketon als Folie eingesetzt. Alternierende Lagen dieser Folie und der beschichteten Tenax HTS® - Fasern werden gebildet. Danach werden die alternierenden Lagen bei einem Druck von ca. 9 bar und bei einer Temperatur knapp oberhalb von 400 °C verpresst. Nach dem Verpressen wird die Temperatur im Verbundwerkstoff innerhalb von 24 h auf Raumtemperatur abgesenkt.

Die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit beträgt 143 MPa, die Biegebruchfestigkeit (0°) 3380,4 MPa und die Biegebruchfestigkeit (90°) 187 MPa (s. Tabelle, Beispiel 1).

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass die Emulsion aus 0,597 Gew.% Polyetherimid, 0,009 Gew.% PPS, 0,3 Gew.% Decaethylenglykolöleyther,

12,2 Gew.% NMP und 86,894 Gew.% Wasser besteht. Der PPS-Anteil bezogen auf die Kohlenstoff-Fasern beträgt 0,009 Gew.% (s. Tabelle, Beispiel 2).

Die interlaminare Scherfestigkeit beträgt 125 MPa, die Biegebruchfestigkeit (0°) 2972,1 MPa und die Biegebruchfestigkeit (90°) 153 MPa (s. Tabelle, Beispiel 2).

Vergleichsbeispiel

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass die Emulsion kein PPS enthält und aus 0,606 Gew.% Polyetherimid, 0,3 Gew.% Decaethylenglykolether, 12,2 Gew.% NMP und 86,894 Gew.% Wasser besteht (s. Tabelle, Vergleichsbeispiel V).

Die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit beträgt 121 MPa, die Biegebruchfestigkeit (0°) 2473,3 MPa und die Biegebruchfestigkeit (90°) 152 (s. Tabelle, Vergleichsbeispiel V).

In der folgenden Tabelle sind die Gew.% PPS bezogen auf die Kohlenstoff-Faser (Gew.% PPS), die interlaminare Scherfestigkeit (ILSF), die Biegebruchfestigkeit (0°) als BBF (0°) und die Biegebruchfestigkeit (90°) als BBF (90°) zusammengefasst.

Beispiel	Gew.% PPS	ILSF Mpa	BBF (0°) MPa	BBF (90°) MPa
1	0,006	143	3380,4	187
2	0,009	125	2972,1	153
V	0,000	121	2473,3	152

Aus der Tabelle erkennt man, dass die ILSF und die BBF bei 0° und 90 ° bei einem PPS-Anteil an der Kohlenstoff-Faser von 0,006 Gew.% ein Maximum aufweist.

Verbundwerkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Patentansprüche:

1. Verbundwerkstoff enthaltend ein Verstärkungsharz und Verstärkungsfasern, wobei die Verstärkungsfasern eine Polyphenylensulfid enthaltende Beschichtung aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Polyphenylensulfids bezogen auf die unbeschichteten Verstärkungsfasern 0,001 bis < 0,01 Gew.% beträgt.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Polyphenylensulfids bezogen auf die unbeschichteten Verstärkungsfasern 0,002 bis 0,009 Gew.% beträgt.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung aus Polyphenylensulfid und aus einem Thermoplast oder Duroplast besteht.
4. Verbundwerkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verstärkungsharz ein Thermoplast oder eine Mischung aus Thermoplasten ist.
5. Verbundwerkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsfasern Kohlenstofffasern aus Pech-, Polyacrylnitril- oder Viskosevorprodukten, Aramidfasern, Glasfasern, Keramikfasern, Borfasern, Synthesefasern oder Naturfasern oder Kombinationen dieser Fasern sind.
6. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs umfassend die Schritte
 - a) Vorlegen von gegebenenfalls vorbehandelten Verstärkungsfasern,
 - b) Auftragen einer Polyphenylensulfid enthaltenden Schicht auf die

- Verstärkungsfasern von Schritt a), so dass die Schicht 0,001 bis $< 0,01$ Gew.% Polyphenylensulfid bezogen auf die Verstärkungsfasern enthält, wodurch beschichtete Verstärkungsfasern entstehen und
- c) Verarbeiten der beschichteten Verstärkungsfasern von Schritt b) mit einem Verstärkungsharz zu einem Verbundwerkstoff.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsfasern von Schritt a) Kohlenstofffasern aus Pech-, Polyacrylnitril- oder Viskosevorprodukten, Aramidfasern, Glasfasern, Keramikfasern, Borfasern, Synthesefasern oder Naturfasern oder Kombinationen dieser Fasern sind.
 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenstoff-Verstärkungsfasern von Schritt a) durch elektrochemische Oxidation vorbehandelt wurden.
 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verstärkungsfasern von Schritt a) in Schritt b) durch ein Bad geführt werden, das eine Aufschlämmung von Polyphenylensulfid enthält, getrocknet und aufgewickelt werden.
 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad zusätzlich eine Lösung eines Thermoplasten enthält.
 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die beschichteten Verstärkungsfasern in Schritt c) in der Gestalt von Filamentgarnen, Kurzfasern, Geweben, Geflechten, Gestriicken, Gewirken, Vliesen, uni- oder multidirektionalen Gelegen zu einem Verbundwerkstoff verarbeitet werden.

12. Verwendung des Verbundwerkstoffs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 oder eines nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 11 hergestellten Verbundwerkstoffs zur Herstellung von Komponenten für den Flugzeugbau, den Automobilbau, den Maschinen- und Anlagenbau und zur Herstellung von medizinischen Komponenten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B9/00 C08J5/06 C08J5/08 C08K9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B32B C08J C08K D02G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 641 572 A (YOSHIMURA KAZUNARI ET AL) 24 June 1997 (1997-06-24) cited in the application claims 1,3,4 column 3, line 49 - line 64 -----	1
A	WO 92 18431 A (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP) 29 October 1992 (1992-10-29) claim 1 -----	1
A	US 4 489 129 A (SHUE ROBERT S ET AL) 18 December 1984 (1984-12-18) claims 1,4-6 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 2003

Date of mailing of the international search report

02/07/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03234

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5641572	A	24-06-1997	NONE	
WO 9218431	A	29-10-1992	WO 9218431 A1	29-10-1992
			BR 9106691 A	29-06-1993
			EP 0534981 A1	07-04-1993
			JP 5507676 T	04-11-1993
US 4489129	A	18-12-1984	AT 80638 T	15-10-1992
			CA 1217685 A1	07-02-1987
			DE 3382622 D1	22-10-1992
			DE 3382622 T2	04-02-1993
			EP 0100934 A1	22-02-1984
			ES 8502146 A1	16-03-1985
			JP 1840512 C	25-04-1994
			JP 59033330 A	23-02-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03234

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B9/00 C08J5/06 C08J5/08 C08K9/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B C08J C08K D02G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 641 572 A (YOSHIMURA KAZUNARI ET AL) 24. Juni 1997 (1997-06-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3,4 Spalte 3, Zeile 49 - Zeile 64	1
A	WO 92 18431 A (OWENS CORNING FIBERGLASS CORP) 29. Oktober 1992 (1992-10-29) Anspruch 1	1
A	US 4 489 129 A (SHUE ROBERT S ET AL) 18. Dezember 1984 (1984-12-18) Ansprüche 1,4-6	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/03234

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5641572	A	24-06-1997	KEINE		
WO 9218431	A	29-10-1992	WO	9218431 A1	29-10-1992
			BR	9106691 A	29-06-1993
			EP	0534981 A1	07-04-1993
			JP	5507676 T	04-11-1993
US 4489129	A	18-12-1984	AT	80638 T	15-10-1992
			CA	1217685 A1	07-02-1987
			DE	3382622 D1	22-10-1992
			DE	3382622 T2	04-02-1993
			EP	0100934 A1	22-02-1984
			ES	8502146 A1	16-03-1985
			JP	1840512 C	25-04-1994
			JP	59033330 A	23-02-1984